

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03252362
PUBLICATION DATE : 11-11-91

APPLICATION DATE : 02-03-90
APPLICATION NUMBER : 02051298

APPLICANT : MITSUBISHI KASEI CORP;

INVENTOR : YAMASHITA MASAYUKI;

INT.CL. : C04B 35/52 C04B 41/87

TITLE : CARBON-FIBER REINFORCED CARBON COMPOSITE MATERIAL HAVING
OXIDATION RESISTANCE AND PRODUCTION THEREOF

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a high-strength carbon composite material having high isotropy in mechanical properties by previously producing silicon carbide on the outer surface of a specific carbon-fiber reinforced carbon composite material, then forming a silicon carbide film and impregnating the resultant film with boron oxide.

CONSTITUTION: Metallic silicon powder is applied to the outer surface of a carbon-fiber reinforced carbon composite material in which cloths woven of carbon fiber are pseudoisotropically laminated at $0^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ$ and the resultant composite material is heat-treated in an inert atmosphere to previously produce silicon carbide on the outer surface thereof. A film composed of silicon carbide is then formed on the aforementioned outer surface by a vapor chemical reaction deposition method. The film is subsequently impregnated with boron oxide or a mixture of the boron oxide with silicon oxide to afford the objective composite material. In the above-mentioned method, for example, methods for reducing silicon tetrachloride with hydrogen and reacting a hydrocarbon such as methane therewith or thermally decomposing methyltrichlorosilane are used for forming the silicon carbide film.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-252362

⑬ Int. Cl.³

C 04 B 35/52
41/87

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)11月11日

E 8821-4G
V 8821-4G
Q 8821-4G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑮ 発明の名称 耐酸化性を有する炭素繊維強化炭素複合材およびその製造法

⑯ 特 願 平2-51298

⑰ 出 願 平2(1990)3月2日

⑱ 発 明 者 藤 島 治 香川県坂出市番の州町1番地 三菱化成株式会社坂出工場内
⑱ 発 明 者 石 原 正 司 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社総合研究所内
⑱ 発 明 者 野 瀬 太 助 香川県坂出市番の州町1番地 三菱化成株式会社坂出工場内
⑲ 出 願 人 三菱重工株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号
⑲ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
⑲ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

耐酸化性を有する炭素繊維強化炭素複合材
およびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 炭素繊維で織られたクロスをも $0^\circ / 90^\circ$ / $\pm 45^\circ$ に擬似等方積層した炭素繊維強化炭素複合材の外表面に炭化珪素被覆膜が形成され、かつ、該炭化珪素被覆膜と炭素繊維強化炭素複合材との間に、炭素繊維強化炭素複合材の炭素と反応して得られる炭化珪素層を有し、かつ、該炭化珪素被覆膜が酸化ほう素または酸化ほう素と酸化珪素の混合物で封溝処理されたものであることを特徴とする炭素繊維強化炭素複合材。

(2) 炭素繊維で織られたクロスをも $0^\circ / 90^\circ$ / $\pm 45^\circ$ に擬似等方積層した炭素繊維強化炭素複合材の外表面に金属珪素粉末を付着させ、不活性雰囲気下で加熱処理し、予め該外表面に炭化珪素を生成させた後、気相化学反応沈積法により炭化珪素からなる被覆膜を該外表面上に形成し、次

いで該被覆膜に酸化ほう素または酸化ほう素と酸化珪素の混合物を合浸することを特徴とする炭素繊維強化炭素複合材の製造法。

(3) 炭素繊維で織られたクロスをも $0^\circ / 90^\circ$ / $\pm 45^\circ$ に擬似等方積層した炭素繊維強化炭素複合材の外表面に金属珪素粉末を付着させる前に、該炭素繊維強化炭素複合材の表面を凹凸処理することを特徴とする請求項2記載の製造法。

(4) 酸化ほう素または酸化珪素を合浸するに際して、酸化ほう素の有機前駆体または酸化珪素の有機前駆体を合浸した後、加熱処理することにより有機前駆体を酸化ほう素または酸化珪素に変換することを特徴とする請求項2記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、十分な耐酸化性を有する高強度でかつ機械的性質の等方性が高い炭素繊維強化炭素複合材およびその製造法に関する。

(従来の技術)

炭素繊維強化炭素複合材は熱衝撃に強く200

0℃以上の温度まで強度が低下しないので、過酷な熱環境下で用いられる分野の構造部材への応用が期待されている。しかし、炭素繊維強化炭素複合材はすべて炭素で構成されているため、酸化され易く酸素含有雰囲気中での長期間の使用は500～600℃までに限られる。

かかる問題点を解決すべくいくつかの努力が払われている。その一つの例として、磷酸系または酸化ほう素系のガラスを含浸する方法がある。これは、含浸されたガラスが高温下の使用中に溶融し、炭素質材の外部表面または内部表面とを覆い炭素材料の酸化を防ぐものである。また、炭素繊維強化炭素複合材のマトリックス中に、耐酸化性物質（例えば、Ti, Si, B, W, Ta, Al）を炭化物あるいは有機物や元素の状態で、分散させる方法が提案されている。さらには、気相化学反応沈積法（以下CVD法と略す。）で得られる緻密な炭化珪素や窒化珪素の膜で炭素繊維強化炭素複合材の外表面を被覆する方法がある。また、アルミナ炭化珪素と金属珪素との混合粉末中に炭

素材料を埋没させて加熱するバック法や珪素含有物と炭素質基材とを直接反応させる方法などで、炭素繊維強化炭素複合材の表面に炭化珪素を生成させる方法なども提案されている。

（発明が解決しようとする課題）

しかしながらかかる従来の技術では、下記のような課題がある。すなわち、磷酸や酸化ほう素系のガラスを含浸する方法では、1000℃程度以上になると、ガラスの蒸発が著しく有効な保護膜になりえない。たとえ他の高融点のガラスと併用しても、高温での磷酸または酸化ほう素系のガラスの蒸発が激しく長い寿命は期待できない。またマトリックス中に耐酸化性物質を分散させる方法においては、十分な耐酸化性をうるために多量の耐酸化性物質が必要であり、炭素繊維強化炭素複合材の強度低下や特有の延性の性質が失われる等の課題がある。

CVD法によって緻密な炭化珪素や窒化珪素の被覆膜を作る方法では、炭化珪素や窒化珪素の熱膨張係数が $3.5 \times 10^{-6}/K$ 程度であるのに対し

て、炭素繊維強化炭素複合材の熱膨張係数は $-1 \sim -1 \times 10^{-6}/K$ であり、熱応力によって緻密な膜にクラックが発生し、ここから酸素が浸入するため十分な耐酸化性が得られない。そこでクラックを酸化珪素で封溝することが試みられたが、酸化珪素の溶融温度が1750℃と高いために、酸化珪素の溶融温度以下で酸素の浸入が防げず十分な結果が得られていない。さらにCVD法による膜は基材と物理的に接合しているだけなので、熱衝撃などで剥がれ易く信頼性に欠ける。また、バック法や珪素含有物と炭素材料を直接反応させて作られる炭化珪素の膜は、緻密性に欠け有効な酸素拡散防止膜にならない。

短繊維状の炭素繊維を積層面内で等方的に配した炭素複合材では、積層面内の機械的性質は等方的になるものの、引張強度が10kgf/mm²程度と低く高強度が要求される構造部材には不適合である。

（課題を解決するための手段）

そこで本発明者等は、これらの課題を解決すべ

く鋭意検討した結果、特定の化合物で処理した炭化珪素被覆膜を炭素繊維で織られたクロスに $0^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ$ に擬似等方積層した炭素繊維強化炭素複合材の外表面に設けることにより、上記の課題が解決できることを見出し本発明に至った。すなわち本発明の目的は、高温下酸素含有雰囲気中で繰返し使用ができる高強度かつ機械的性質の等方性が高い炭素繊維強化炭素複合材を提供することにある。そしてかかる目的は、炭素繊維で織られたクロスに $0^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ$ に擬似等方積層した炭素繊維強化炭素複合材の外表面に炭化珪素被覆膜が形成され、かつ、該炭化珪素被覆膜と炭素繊維強化炭素複合材との間に、炭素繊維強化炭素複合材の炭素と反応して得られる炭化珪素層を有し、かつ、該炭化珪素被覆膜が酸化ほう素または酸化ほう素と酸化珪素の混合物で封溝処理されたものであることを特徴とする炭素繊維強化炭素複合材および、炭素繊維で織られたクロスに $0^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ$ に擬似等方積層した炭素繊維強化炭素複合材の外表面に金属珪

素粉末を付着させ、不活性雰囲気下で加熱処理し、予め該外表面に炭化珪素を生成させた後、CVD法により炭化珪素からなる被覆膜を該外表面上に形成し、次いで該被覆膜に酸化ほう素または酸化ほう素と酸化珪素の混合物を含浸することを特徴とする炭素繊維強化炭素複合材の製造法によって容易に達成される。

以下に本発明について説明する。

本発明における炭素繊維強化炭素複合材は、縦糸と横糸がほぼ直交するように炭素繊維で織られたクロスを、その縦糸方向が該炭素繊維強化炭素複合材の積層面上の任意の方向に対して、 0° 方向、 90° 方向、 $+45^\circ$ 方向、 -45° 方向となるように4方向に配し、すなわち擬似等方積層し、マトリックスに炭素を用いた複合材（以下、炭素繊維強化炭素複合材と略す。）であれば、特に限定されるものではない。例えば、炭素繊維（黒鉛化繊維を含む）で織られたクロスをフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂やピッチを用いて成形し、炭化あるいは黒鉛化して作られる。また、

熱硬化性樹脂あるいはピッチ等で含浸と炭化または黒鉛化を繰返すか、熱分解炭素を沈積させることによって緻密化処理した炭素繊維強化炭素複合材でも良い。また、使用される炭素繊維としては、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維やレイヨン系炭素繊維などの一般に炭素繊維と言われる繊維もしくは、その前駆体が用いられる。好ましくは高弾性率の炭素繊維が良い。

また、本発明の炭素繊維強化炭素複合材の板厚は通常 $0.5\text{ mm} \sim 100\text{ mm}$ であり、好ましくは 0.7 mm 以上、 10 mm 以下が良い。

本発明ではかかる炭素繊維強化炭素複合材（第1図における1）に、CVD法により炭化珪素被覆膜(2)を形成する。具体的な方法として、例えば四塩化珪素を水素で還元しメタンのような炭化水素を反応させる方法や、メチルトリクロロシランを熱分解する方法などが使用できる。CVD法による炭化珪素膜の厚さは、 $10\text{ }\mu\text{ m}$ 程度以上あれば良いが望ましくは $100\text{ }\mu\text{ m}$ 程度がよく、通常 $50 \sim 1000\text{ }\mu\text{ m}$ である。

炭素繊維強化炭素複合材上に直接炭化珪素膜を形成すると、炭素繊維強化炭素複合材と炭化珪素膜の接着性が十分でないので、予め炭素繊維強化炭素複合材の表面に、炭素繊維強化炭素複合材の炭素と珪素を反応させて、炭素繊維強化炭素複合材とよく接着した炭化珪素の下地層(3)をつくる。具体的には、金属珪素と反応しない液体、例えば、イソプロピルアルコールに、金属珪素粉末を分散させたけん濁液を、炭素繊維強化炭素複合材の表面に塗布し、液体を蒸発させて、金属珪素粉末を炭素繊維強化炭素複合材に付着させる。これを不活性雰囲気中で金属珪素の融点以上、 2300°C 以下に加熱し、炭素繊維強化炭素複合材の炭素と金属珪素とを反応させて炭化珪素の下地層をつくる。

得られる炭化珪素の下地層は、二つの層からなる。外層は、粒径が $3 \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ の SiC が、粒子同士の接点でわずかに一体化した、厚さが $20 \sim 30\text{ }\mu\text{ m}$ の多孔質な層である。この多孔質層の下には、あたかも炭化珪素のくさびを炭素繊維

強化炭素複合材へ打ち込んだような、炭化珪素と炭素の混合物層が生成する。これは、熔融状態の金属珪素が、基材である炭素繊維強化炭素複合材の気孔内部に、浸入して反応するためである。この混合物層の厚さは、反応前に付着させる金属珪素の量によって制御することができ、望ましくは $50 \sim 200\text{ }\mu\text{ m}$ が良い。ただし該混合物層中に未反応の珪素が残っても良い。

この下地層の上にCVD法による炭化珪素を沈積させると、CVD法による炭化珪素が多孔質炭化珪素層の気孔内にも沈積するため、CVD法による炭化珪素膜の基材への接着力が向上する。炭化珪素と炭素の混合物層は、この接着をより確かなものにする。さらに、該混合物層の炭化珪素は、炭素繊維強化炭素複合材の気孔内に生成しやすく、炭素繊維強化炭素複合材表面付近の気孔を塞ぎ、より内部への酸素の浸透を低減することが期待される。また、混合物層内では、炭化珪素の炭素に対する比が、基材内部に向かって減少するので、組成の傾斜化によってCVD法による炭化珪素膜

に発生する熱応力が緩和されることが期待される。

また、CVD法によって炭化珪素被覆膜を形成する前、あるいは炭化珪素の下地層を形成する前に、炭素繊維強化炭素複合材の表面を凹凸処理すると炭素繊維強化炭素複合材と炭化珪素被覆膜の接着性が向上する。具体的には、圧縮空気などで炭化珪素などの硬い粒子を、炭素繊維強化炭素複合材の表面に吹き付けるなどの方法が使用できる。

そして単に炭化珪素被覆膜を形成したのみでは、炭化珪素膜にクラックが生じ易く耐酸化性が劣るため、本発明ではかかる炭化珪素膜を形成した後に、酸化ほう素あるいは酸化ほう素と酸化珪素の混合物(4)で封溝処理することが重要である。これは、酸化ほう素の融点が480℃であり、炭素繊維強化炭素複合材が酸化を始める温度(500～600℃)で酸化ほう素は液体になり、効果的に炭化珪素膜のクラックを封溝する為であり、また、酸化ほう素と酸化珪素の二成分系ではその全ての組成領域で、約500℃から液相が現れるからである。酸化ほう素または酸化ほう素と酸化珪素の

混合物は、CVD法による炭化珪素膜のクラックの中(第1図(a))にあればよく、炭化珪素膜の上(第1図(b))に、または炭素繊維強化炭素複合材の気孔内部に存在してもなんら問題はない。部材の一部にプラズマフレームが当たるなどで局所が、酸化ほう素が著しく蒸発するような高温になる場合には、酸化ほう素に酸化珪素を共存させるとよい。これは、かかる高温では酸化ほう素の蒸発が激しく封溝効果が減少するが、酸化珪素が共存すると酸化珪素またはほう珪酸ガラスが液体となって、これらが酸化ほう素に代わってクラックを封溝するからである。

酸化ほう素は、CVD法による炭化珪素を被覆した炭素繊維強化炭素複合材の単位表面積当たり、0.2～100mg/cm²含浸されていればよく、好ましくは0.5～10mg/cm²含浸されていればよい。酸化ほう素と酸化珪素の混合物の場合には、酸化ほう素の含浸量が前記酸化ほう素の量に見合う量でありかつ、酸化珪素が酸化ほう素と酸化珪素の合計重量の10wt%以上好ましくは50wt%

以上あればよい。

酸化ほう素あるいは酸化珪素を直接含浸しても良いが、CVD法による炭化珪素の膜のクラックの幅が狭いので、直接含浸するには、高温高圧の設備が必要であり経済的でない。従って、低粘度で炭化珪素と濡れの良い有機前駆体を含浸して、その後、酸化ほう素あるいは酸化珪素に変換する方法が適している。かかる条件を満たす有機前駆体の一つは、ほう素あるいは珪素のアルコオキサイドと、水及び、両者を溶解し得る溶剤との溶液である。

具体的には、ほう素のアルコオキサイドとしては、トリエチルオルソボレートB(OC₂H₅)₃、(以下、TEOBと略す。)を、珪素のアルコオキサイドとしてはテトラエチルオルソシリケートSi(OC₂H₅)₄、(以下、TEOSと略す。)を、共通溶媒としてはエチルアルコールやメチルアルコールを、それぞれ使用することができる。また、TEOSやTEOBは、溶液の粘度が約1Pを超えない程度に、予め縮重合させておいても

良い。TEOS/水/エタノール溶液または、TEOB/水/エタノール溶液は、被処理物に含浸した後、大気中で約120℃で熱処理(以後、硬化処理という。)することで、約80wt%の酸化ほう素または酸化珪素を含む化合物になる。酸化珪素と酸化ほう素を共存させる場合には、それぞれの有機前駆体を別々に含浸、硬化処理しても良く、二つの有機前駆体の混合液を含浸して硬化処理しても良い。含浸法としては、被処理物をいれた容器を減圧にし、つづいて、減圧下で有機前駆体を導入した後に常圧に戻す真空含浸法や、真空含浸後さらに圧力を加える真空加圧含浸法や、被処理物を有機前駆体溶液に浸すだけのディッピング含浸法などが利用できる。

所定の有機前駆体の含浸硬化処理が終了したのち、使用前に500～1500℃で熱処理して、酸化ほう素を溶融させて酸化ほう素によるクラックの封溝をより確かなものとしても良い。しかし、これらの処理は、実使用中の加熱によって行われても何等問題はない。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

実施例及び比較例

炭素繊維を用いた 8 枚朱子織りクロスからフェノールプリプレグを製造し、このプリプレグを +45° 層 / 90° 層 / -45° 層 / 0° 層 / 0° 層 / -45° 層 / 90° 層 / +45° 層と 8 枚積層し、加圧加熱成形した後、非酸化性雰囲気中で焼成し、その後炭素前駆体の含浸焼成を繰り返し繊維体積含有率 50 vol % の炭素繊維強化炭素複合材を得た。得られた炭素繊維強化炭素複合材を所定の寸法に加工した後に、該炭素繊維強化炭素複合材に圧縮空気で炭化珪素粉末を吹き付けて、炭素繊維強化炭素複合材の表面を粗面化した。つづいて、金属珪素粉末 100 部をイソプロピルアルコール 40 部に分散したけん濁液を、炭素繊維強化炭素複合材の表面に塗布し、イソプロピルアルコールを蒸発させた後に、アルゴン中で 2000℃ に加熱して、基材炭素繊維強化炭素複合材に

良く接着した炭化珪素の下地層を作った。続いて、メチルトリクロロシランを用いて CVD 法によって、SiC を 100 μm 沈積させた。以上の処理を炭素繊維強化炭素複合材の全外表面に施した。つぎに、TEOS 100 部、エタノール 60 部、水 26 部の混合溶液と、TEOB 100 部、エタノール 100 部、水 20 部の混合溶液を、交互にそれぞれ 3 回ずつ含浸した。TEOS 溶液あるいは TEOB 溶液含浸後は、それぞれ乾燥後 120℃ で硬化させた。この時の酸化ほう素含浸量は、1.6 g/cm² であり、酸化珪素の含浸量は 4.8 g/cm² であった。最後に、アルゴン中で 1000℃ に加熱した。

以下に比較例を説明する。長さ 20 mm に切断した炭素繊維集合体にフェノール樹脂を含浸した後、加熱しながら一方向から加圧して形成体を得、続いて非酸化性雰囲気中で焼成し、その後炭素前駆体の含浸焼成を繰り返し繊維体積含有率 45 vol % の炭素繊維強化炭素複合材を得た。その後実施例と同じ方法で試験片を調製した。

表 1 に有効長 30 mm、タブ部長さ 35 mm で行った実施例および比較例の室温に置ける引張強度を示した。同表より機械的性質は実施例が勝ることが判った。また、実施例記載の方法で製作した 30 × 30 × 2 mm の試験片を大気と通気がよい電気炉中で加熱する事で酸化試験を行った。予め所定の温度 (600, 800, 1200, 1400, 1500℃) に加熱した電気炉にサンプルを入れ、30 分間放置した後電気炉より取り出し室温まで冷却させ重量を測定した。試験は同じサンプルについて順次低い温度から行った。試験後重量の 600℃ の試験前重量に対する割合を、重量変化として表 2 に示した。

表 1 引張強度の比較

	引張強度 kgf/mm ²
実施例	22.4
比較例	8.2

表 2 実施例の酸化試験結果

温度 ℃	600	800	1000	1200	1400	1500
重量変化 wt %	100	99.5	98.8	98.5	98.2	96.6

〔発明の効果〕

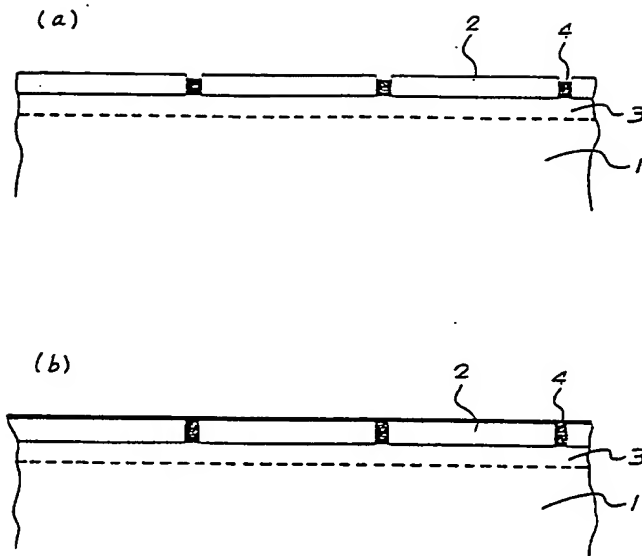
本発明によれば、高温下酸素含有雰囲気中で繰り返し使用ができる高強度でかつ機械的性質の等方性が高い炭素繊維強化炭素複合材を容易に得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図(a)(b)は本発明における耐酸化性を有する高強度の炭素繊維強化炭素複合材の概略断面図である。

1 : 炭素繊維で織られたクロスを 0° / 90° / ±45° に擬似等方積層した炭素繊維強化炭素複合材、2 : 炭化珪素被覆膜、3 : 炭化珪素下地層、4 : 酸化ほう素、または酸化ほう素と酸化珪素の混合物。

第 1 図



第 1 頁の続き

②発 明 者	田 口	元 康	愛知県名古屋市港区大江町10番地	三菱重工業株式会社名
			古屋航空機宇宙システム製作所内	
②発 明 者	山 下	政 之	愛知県名古屋市港区大江町10番地	三菱重工業株式会社名
			古屋航空機宇宙システム製作所内	